

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-342575
(P2001-342575A)

(43) 公開日 平成13年12月14日 (2001. 12. 14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 2 3 C 22/13		C 2 3 C 22/13	4 J 0 3 8
C 0 9 D 1/00		C 0 9 D 1/00	4 K 0 2 6
C 2 3 C 22/17		C 2 3 C 22/17	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2000-163396(P2000-163396)

(22) 出願日 平成12年 5 月31日 (2000. 5. 31)

(71) 出願人 000152907
株式会社日本ダクロシヤムロック
神奈川県横浜市戸塚区下倉田町字下耕地49
番 5
(72) 発明者 大山 正記
神奈川県茅ヶ崎市中海岸 4-14-20
(72) 発明者 岡田 博邦
神奈川県横浜市保土ヶ谷区仏向町1156- 1
(74) 代理人 100087594
弁理士 福村 直樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性金属表面処理剤

(57) 【要約】

【課題】 脱脂処理とリン酸亜鉛被膜形成処理とをともに行うことのできる水性金属表面処理剤を提供すること。

【解決手段】 水溶性溶剤よりも水を過剰に含む水溶液 1 0 0 重量部と、水溶液 1 0 0 重量部に対して特定の割合のリン酸イオン、硝酸イオン及び亜鉛イオンとを含有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】12～50重量%の水溶性有機溶剤と88～50重量%の水を含む水溶液（ただし、水溶性有機溶剤が12重量%である水溶液及び水溶性有機溶剤と水との等量水溶液を除く。）100重量部と、リン酸イオン0.01～4.25重量部と、硝酸イオン0.02～4.5重量部と、亜鉛イオン0.01～6.5重量部とを含有することを特徴とする水性金属表面処理剤。

【請求項2】前記水溶液は、12～45重量%の水溶性有機溶剤と55～88重量%の水とを含有する混合溶液である前記請求項1に記載の水性金属表面処理剤。

【請求項3】前記水溶性有機溶剤が、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルより成る群から選択される少なくとも一種のグリコール系化合物、又は該グリコール系化合物と低級アルコールとの混合溶媒である前記請求項1に記載の水性金属表面処理剤。

【請求項4】更に一価のアルカリ金属イオンを6重量部まで含有する前記請求項1～3のいずれか1項に記載の水性金属表面処理剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は水性金属表面処理剤に関し、更に詳しくは、金属表面に付着した油分を除去し、金属表面に水に不溶性のリン酸亜鉛被膜を形成することのできる水性金属表面処理剤に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】従来、金属表面の防錆性を付与するために、金属表面にリン酸鉄被膜を形成する技術として、特公昭57-49111号公報に記載された発明がある。該公報に記載された発明は、金属表面をリン酸塩化し、膜の密着性と耐湿性を向上させた実質的に水不溶のリン酸鉄化成被膜を形成する組成物である。この組成物により形成されたリン酸鉄化成被膜は、ある分野における塗装下地処理としては十分な性能を示すが、自動車工業及び家電工業等で使用されている水を媒体とする組成物から形成されるリン酸亜鉛被膜と比較すると、耐食性に劣るという欠点があった。

【0003】他方、特開昭52-107244号公報に記載された発明が提案されていた。該公報に記載された発明は、亜鉛イオン及びリン酸イオンを含む酸性リン酸亜鉛水溶液に、硝酸イオンと塩素酸イオンとを、硝酸イオンと塩素酸イオンとの比及びリン酸イオンと塩素酸イオンと硝酸イオンとの比が特定の範囲内にあるように、配合して成るリン酸亜鉛被膜化成処理剤である。しかしながら、このような水を媒体とする処理剤を用いて、金

属表面にリン酸亜鉛被膜を形成するには、脱脂工程、水洗工程、純水水洗工程、表面調製工程、化成処理工程、水洗工程、純水水洗工程、乾燥工程の順で処理する必要があり、工程自体が複雑である。しかも、処理工程中に多量の水を必要とするため、脱水処理に設備とコストとがかかるという欠点がある。またこの組成物において硝酸イオンは、触媒として使用されており、硝酸イオンの濃度を高くするとpHが低下するので、この組成物では被膜を形成することができないのが実状であった。

10 【0004】このようなリン酸亜鉛被膜化成処理剤に対し、特開平4-128383号公報により、リン酸系処理組成物が提案された。この公報に記載されたリン酸系処理組成物は、金属にリン酸系被膜を形成するための実質的に非水系の組成物であり、極性有機溶剤100重量部に対し100重量部以下の水を含有して成る第1の混合溶媒100重量部に対して、リン酸、亜鉛イオン及び可溶化剤を特定割合で含有して成る。

【0005】しかしながら、特開平4-128383号公報に係るこのリン酸系処理組成物は極性有機溶媒を多く含有するので可燃性であり、したがって取り扱いに大きな注意を要すると言う問題点があった。またこの公報に開示された実施例によると、使用された極性溶媒はメタノール、エタノール、イソプロパノール、t-ブタノール、塩化エチレン、アセトニトリルであり、これら極性有機溶剤100重量部に対して水の含有量が100重量部を超える場合には被膜の溶解性が強くなり、実質的に均一な被膜を得ることができないと言う課題があった。この公報に記載されたリン酸系処理組成物は極性有機溶剤を50%以上の割合で含有する。したがって、被金属処理物における油分が極性有機溶剤中によく溶解されていく。つまり、このリン酸系処理組成物は、水よりも過剰に含有される極性有機溶剤に油分を溶解することにより、被金属処理物の表面に存在する油分を除去すると言う作用を有するのである。そうすると、繰り返して使用する内にリン酸系処理組成物においては、溶解する油分が飽和に達してしまい、リン酸系処理組成物が、油分と少量の水と少量のリン酸イオンと少量の亜鉛イオンと少量の可溶化剤とを含む溶剤層と、水及び少量の極性有機溶剤とリン酸イオンと亜鉛イオンと可溶化剤とを含有する水層とに分離してしまい、正常なリン酸亜鉛被膜形成処理を行えなく成ってしまう。したがって、前記公報に記載されたリン酸系処理組成物は、常日頃からリン酸系処理組成物中に溶解していく油分を管理することが必要不可欠である。つまり、このリン酸系処理組成物は、油分の上昇とともに液の更新及び蒸留再生等の煩雑なメンテナンスを必要として、一層簡便な管理で済ませられる処理液が望まれていた。

【0006】この発明は、前記課題を解決することを目的とする。この発明の目的は切削油、及びプレス油（油圧作動油）等の潤滑油並びに防錆油等の油分の脱脂洗浄

とリン酸亜鉛被膜の形成とを浸漬操作により行うことができる水系金属表面処理剤を提供することを目的とする。この発明の目的は、脱脂洗浄により脱脂された油分が 0 に近い飽和点に達すると液面に浮き上がり、これによって過剰の油分の除去を容易に行うことができ、しかも相分離を起こすことがない水系金属表面処理剤を提供することを目的とする。この発明の目的は、塗装密着性と耐食性とを備えたリン酸亜鉛被膜を良好に形成することのできる水系金属表面処理剤を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するためのこの発明の手段は、12～50重量%の水溶性有機溶剤と88～50重量%の水を含む水溶液（ただし、水溶性有機溶剤が12重量%である水溶液及び水溶性有機溶剤と水との等量水溶液を除く。）100重量部と、リン酸イオン0.01～4.25重量部と、硝酸イオン0.02～4.5重量部と、亜鉛イオン0.01～6.5重量部とを含有することを特徴とする水性金属表面処理剤であり、この発明の好適な態様において、前記水溶液は、12～45重量%の水溶性有機溶剤と55～88重量%の水とを含有する混合溶液であり、この発明の好適な態様において、前記水溶性有機溶剤が、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルより成る群から選択される少なくとも一種のグリコール系化合物、又は該グリコール系化合物と低級アルコールとの混合溶媒であり、この発明の好適な態様において、更に一価のアルカリ金属イオンを6重量部まで含有する前記請求項1～3のいずれか1項に記載の水性金属表面処理剤である。

【0008】

【発明の実施の形態】この発明に係る水性金属表面処理剤は水系金属表面処理剤である。金属表面にリン酸亜鉛被膜を形成するための処理剤が水系であると金属表面にリン酸亜鉛被膜を形成するためには脱脂工程、水洗工程、純水水洗工程、表面調整工程、化成処理工程等の複雑な多数の工程を必要とするのであるが、この発明に係る水性金属表面処理剤を用いると、このような多数の工程を必要とせず、一槽一工程で脱脂とリン酸亜鉛被膜形成とを行うことができる。また、アルコールを50%以上含有する水含有溶剤又は塩素系炭化水素を50%以上含有する水含有有機溶剤を使用する非水系のリン酸系処理組成物に関し、水の含有量が極性有機溶媒100重量部に対し100重量部を超えると、被膜の溶解性が強くなり、実質的に均一な被膜が得られないところ（特開平4-128383号公報第3頁左下欄第15行～第17行参照）、この発明に係る水性金属表面処理剤による

と、水性の処理剤でありながら金属表面の脱脂とリン酸亜鉛被膜の形成とを行うことができ、しかも均一な被膜を金属表面に形成することができる。前記公報に係る非水系のリン酸系処理組成物にあっては、非水系のリン酸系処理組成物の液面上に溶剤蒸気の充満した状態を現出し、その溶剤蒸気に被金属処理物を所定時間滞在させて脱脂を行い、脱脂後に被金属表面処理物を非水系のリン酸系処理組成物に浸漬するという方法により、脱脂及びリン酸亜鉛被膜の形成が行われていたが、この発明に係る水性金属表面処理剤によると、直ちに水系金属表面処理剤に被金属表面処理物を接触させることにより、脱脂とリン酸亜鉛被膜形成とを行うことができる。

【0009】このような独特の技術的効果を奏するこの発明に係る水性金属表面処理剤は、12～50重量%の水溶性有機溶剤と、50～88重量%の水とを含有する水溶液（ただし、水溶性有機溶剤と水との合計を100重量%とする。また、水溶性有機溶剤が12重量%である水溶液及び水溶性有機溶剤と水との等量水溶液を除く。）を有する。

【0010】前記水溶性有機溶剤としては、 $(-CH_2-CH_2-O-)_n$ （ただし、 n は1～4を示す。）の式で示されるエチレングリコール系の低級アルキルエーテル又は低級アルキルエステル、プロピレングリコール又はジプロピレングリコール等の低級アルキルエーテル又は低級アルキルエステル、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等の低級アルキレングリコール、低級アルコール、並びにエステル等を挙げることができる。

【0011】前記エチレングリコール系の低級アルキルエーテル又は低級アルキルエステルとしては、例えばエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ- n -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ- n -ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ- n -ブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノ- n -ブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、及び酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル等を挙げることができる。

【0012】プロピレングリコール又はジプロピレングリコールの低級アルキルエーテル又は低級アルキルエステルとしては、例えばプロピレングリコールブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、及びポリプロピレングリコールモノエチルエーテル等を挙げることができる。

【0013】前記低級アルコールとしては、例えば炭素数1～8のアルコールを挙げることができ、例えばエチルアルコール、イソプロピルアルコール、第三ブチルアルコール、メトキシジメチルペンタノール、及びジアセトンアルコール等を挙げることができる。

【0014】前記エステル類としては、例えば乳酸エチ

ル、酢酸メトキシブチル及び乳酸ブチル等を挙げることができる。

【0015】この発明において好適な水溶性有機溶剤は、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルより成る群から選択される少なくとも一種のグリコール系化合物又はこれらグリコール系化合物と低級アルコールとの混合溶媒である。なお、前記各種のグリコール系化合物におけるアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましい。前記低級アルコールとしては、炭素数1～8のアルコールが好ましく、特に炭素数1～5のアルコールが好ましく、更には炭素数1～4のアルコールが好ましい。

【0016】この発明に係る水性金属表面処理剤において、水溶性有機溶剤の含有量が12重量%以下であり、水が88重量%を超えると、脱脂が不完全になる可能性があり、その後の塗装工程でバジキ及び塗装密着不良等の問題が発生し、また部分的にリン酸亜鉛は析出するが、ブルー系のリン酸鉄被膜に覆われて、目的とする塗装密着性の優れた均一なリン酸亜鉛被膜が得られない。水溶性有機溶剤が50%以上、水が50重量%未満であると、被膜成分となるリン酸及び亜鉛イオン源と成る無機化合物とを均一に溶解させるために可溶化剤として無機酸を必要とし、したがって、水溶性有機溶剤を多量に含有する金属表面処理剤のpHが低下し、必要以上に被金属処理物の表面をエッチングすることになり、その結果、スラッジが多く発生する。スラッジの増加は、金属表面処理剤が接触する処理装置を頻繁にメンテナンスすることが必要になるばかりか、被金属処理物に金属表面処理剤が残留して不良品発生の原因になる。

【0017】この発明に係る水系金属表面処理剤は、リン酸イオンを含有する。このリン酸イオン源として、オルトリン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、トリメタリン酸、テトラメタリン酸を挙げることができ、好ましくはオルトリン酸、ポリリン酸であり、より好ましくは、経済的見地からオルトリン酸である。

【0018】水系金属表面処理剤におけるリン酸イオンの含有量は、水と前記水溶性有機溶剤との合計100重量部に対して、0.01～4.25重量部、好ましくは0.04～2.5重量部である。

【0019】リン酸イオンの含有量が0.01重量部未満であるとリン酸亜鉛被膜の形成が悪く成り、目的とする塗装密着性に優れた均一なリン酸亜鉛被膜を得ることができず、4.25重量部を超えると被金属処理物が溶解してしまい、水系金属表面処理剤を安定に維持する管理ができなくなる。

【0020】水系金属表面処理剤中の硝酸イオンの含有量は、水と前記水溶性有機溶剤との合計100重量部に

対して、0.02～45重量部、好ましくは1.2～25重量部である。硝酸イオンの含有量が0.02重量部よりも少ないと水系金属表面処理剤中に亜鉛の溶解する量が減少してリン酸亜鉛被膜の形成が悪くなり、45重量%を超えると被金属処理物の表面（金属表面）におけるエッチング力が強く成りすぎてスラッジの析出量が増加する。その結果、装置のメンテナンス頻度が増加して経費が大きくなる。

【0021】硝酸イオン源としては、硝酸、硝酸塩等を挙げることができる。

【0022】水系金属表面処理剤中の亜鉛イオンの含有量は、水と前記水溶性有機溶剤との合計100重量部に対して、0.01～6.5重量部、好ましくは0.1～3.5重量部である。亜鉛イオンの含有量が0.01重量部未満であると、被金属処理物を含まない鉄、アルミニウム等の金属に対して均一なリン酸亜鉛被膜を得ることができず、6.5重量部よりも多いと水及び水溶性有機溶剤からなる水溶液への溶解性が悪くなる。

【0023】この亜鉛イオン源としては、リン酸亜鉛、水酸化亜鉛、炭酸亜鉛、酸化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛等を挙げることができる。

【0024】この発明に係る水系金属表面処理剤は、金属イオンとして前記亜鉛イオンの他に、ニッケルイオン、マンガンイオン、カルシウムイオン及び一価のアルカリ金属イオンを含んでいても良い。

【0025】ニッケルイオンの含有量は、水と前記水溶性有機溶剤との合計100重量部に対して3重量部まで、好ましくは2重量部まで許容することができる。ニッケルイオンを水系金属表面処理剤に積極的に含める場合、その含有量は、水と前記水溶性有機溶剤との合計100重量部に対して0.01～1重量部である。ニッケルイオンが水系金属表面処理剤に含まれていると、未塗装における耐食性が向上するという技術的効果が奏される。

【0026】マンガンイオンの含有量は、水と前記水溶性有機溶剤との合計100重量部に対して3重量部まで、好ましくは1重量部まで許容することができる。マンガンイオンを水系金属表面処理剤に積極的に含める場合、その含有量は、水と前記水溶性有機溶剤との合計100重量部に対して0.01～1重量部である。マンガンイオンが水系金属表面処理剤に含まれていると、金属亜鉛を含むメッキ材を処理したときの湿潤塗装密着性が向上するという技術的効果が奏される。

【0027】カルシウムイオンの含有量は、水と前記水溶性有機溶剤との合計100重量部に対して3重量部まで、好ましくは1重量部まで許容することができる。カルシウムイオンを水系金属表面処理剤に積極的に含める場合、その含有量は、水と前記水溶性有機溶剤との合計100重量部に対して0.01～1重量部である。カルシウムイオンが水系金属表面処理剤に含まれていると、

塩水噴霧塗装耐食性が向上すると言う技術的效果が奏される。

【0028】一価のアルカリ金属イオン例えばリチウムイオン、ナトリウムイオン及びカリウムイオンの含有量は、水と前記水溶性有機溶剤との合計100重量部に対して6重量部まで、好ましくは4.5重量部まで許容することができる。一価のアルカリ金属イオンを水系金属表面処理剤に積極的に含める場合、その含有量は、水と前記水溶性有機溶剤との合計100重量部に対して0.1～4.5重量部である。一価のアルカリ金属イオンが水系金属表面処理剤に含まれていると、系中に存在する過剰の水と相俟って、被金属処理物の表面に形成されるリン酸亜鉛被膜における結晶が緻密になり塗装密着性が更に向上すると言う技術的效果乃至発明の目的が達成される。

【0029】この発明に係る水系金属表面処理剤は、水、水溶性有機溶剤、硝酸イオン源、リン酸イオン源及び亜鉛イオン源を、例えば常温において、公知の攪拌機で均一に混合攪拌することにより調製されることができる。

【0030】この発明に係る水系金属表面処理剤を用いて被金属処理物の金属表面を処理する方法としては、例えば30～90℃、好ましくは40～60℃に加熱されたこの水系金属表面処理剤中に、被金属処理物を、5秒～30分間、好ましくは15秒～10分間浸漬する浸漬処理を挙げることができ、このほかに噴霧処理、塗布処理及び流延処理等を挙げることができる。好適なのは浸漬処理である。浸漬処理をする場合、この発明に係る水性金属表面処理剤を採用することにより、従来の脱脂工程とリン酸亜鉛被膜形成工程とを一槽一工程に簡略化することができる。なお、ここで、この水系金属表面処理剤を好適に適用することのできる被金属処理物としては、その表面にリン酸亜鉛被膜を形成する必要のある金属製品を挙げることができる。

【0031】この発明に係る水系金属表面処理剤を使用する場合には、被金属処理物を予め脱脂処理、脱脂処理後の水洗処理、水洗処理後の純水水洗処理、この純水水洗処理後における表面調整処理をしておく必要がなく、被金属処理物を直ちに水系金属表面処理剤中に浸漬するだけで、被金属処理物の金属表面における脱脂及びリン酸亜鉛被膜の形成が行われる。また、この発明に係る水系金属表面処理剤においては、水系金属表面処理剤を加熱して水系金属表面処理剤の液面から所定高さまでの空間領域に溶媒蒸気を充満させ、この溶媒蒸気中に被金属処理物を所定時間滞留させることによって被金属処理物の脱脂を行い、その後に溶媒蒸気中にある被金属処理物を水系金属表面処理剤中に浸漬させると言った煩雑な操作をする必要もない。前述したように、直ちに被金属処

理物をこの水系金属表面処理剤中に浸漬するだけで、脱脂とリン酸亜鉛被膜の形成とが行われる。この点においても、この発明に係る水系金属表面処理剤は、注目される。

【0032】なお、被金属処理物を浸漬させる際の水系金属表面処理剤の加熱温度が30℃未満であると、被金属処理物における金属表面に付着する油分の除去が困難に成ることがあり、またその後の塗装工程におけるハジキ、塗装密着不良等の問題が発生する可能性があり、リン酸亜鉛被膜の形成も不十分に成ることがあり、結局のところ、目的とする塗装密着性と耐食性とに優れたリン酸亜鉛被膜を形成するのが困難に成ることがある。また水系金属表面処理剤の加熱温度が90℃を超えると、90℃を超える温度に加熱する程の効果がなく、またエネルギーコストと薬品の消耗率の高まりと言う観点から不経済であり、その意味で工業的ではない。

【0033】水系金属表面処理剤に被金属処理物を浸漬する時間が5秒よりも短いと、被金属処理物の金属表面に付着する油分の除去が困難になることがあり、30分を超えると、被金属処理物の脱脂及びリン酸亜鉛被膜の形成は可能であるが、時間をかけることに比例する効果が見いだせない。

【0034】

【実施例】以下においてこの発明の実施例を示すが、この発明は以下の実施例に限定されるものではなく、この発明の要旨の範囲内で適宜に設計変更することができることは言うまでもない。

【0035】（実施例1）表1に示される配合量（単位は重量部）のイオン交換水と表1に示される配合量で表1に示される種類の水溶性有機溶剤とをガラスビーカー内で混合した。表1及び表2に示される種類の無機酸と無機酸塩とを表1及び表2に示される量で前記ガラスビーカー内の混合物に添加し、10分間混合することにより水性金属表面処理剤を得た。

【0036】テストパネルとしてのSPCC-SD鋼板試験片（0.8×70×150mm）を、表2に示される液温度に保持された前記水性金属表面処理剤に、表2に示される浸漬時間だけ浸漬した。テストパネルを前記水性金属表面処理剤に浸漬しているときに、前記水性金属表面処理剤をときどき攪拌した。

【0037】浸漬時間が経過するとテストパネルを前記水性金属表面処理剤から直に取りだし、水道水でテストパネルの表面を洗浄し、次いでイオン交換水で洗浄し、その後にドライヤーでテストパネルの表面を乾燥した。

【0038】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6
イオン交換水	70	60	55	60	75	70
水溶性有機溶剤	DEGMBE 30	アセトニトリル アセ 10 メタノール メタノール 30	DEGMBE 10 IPA 35	IPA 20 ジエチレングリ コール 20	メタノール メタノール 20 IPA 5	DEGMBE 30
リン酸イオン	85%リン酸 0.7 (0.6)	85%リン酸 0.2 (0.17)	85%リン酸 1 (0.85)	85%リン酸 0.4 (0.34)	85%リン酸 1.9 (1.62)	85%リン酸 2.1 (1.79)
硝酸イオン (トータル)	(0.2)	61%硝酸 1.78 (1.13)	(12.1)	(19.3)	(5.06)	(4.66)
亜鉛イオン	硝酸亜鉛 0.5 (0.1)	酸化亜鉛 0.7 (0.56)	硝酸亜鉛 30 (6.26)	硝酸亜鉛 1.7 (0.35)	硝酸亜鉛 5 (1.04)	硝酸亜鉛 2.5 酸化亜鉛 0.15 (0.64)

【0039】

【表2】

実施例	11	1	2	3	4	5	6	12
ニッケルイオン			硝酸ニッケル 0.1 (0.02)	(0)	(0)	硝酸ニッケル 4.5 (0.91)	(0)	
マンガンイオン				硝酸マンガン 0.5 (0.1)	(0)	硝酸マンガン 4.5 (0.86)	(0)	
カルシウムイオン					硝酸カルシウム 0.7 (0.12)	(0)	(0)	
1価アルカリ 金属イオン	(0)		亜硝酸ナトリウム 0.01 硝酸ナトリウム 10 炭酸水素ナトリウム 0.03 (2.71)	硝酸ナトリウム 15 (4.06)	硝酸ナトリウム 20 (2.01)	硝酸ナトリウム 1 硝酸ナトリウム 1 塩素酸ナトリウム 0.25 (0.42)	硝酸ナトリウム 4 (0.4)	
液温度 (℃)	50~55	45~50	55~60	50~55	35~40	70~80		
浸漬時間 (分)	10	2	0.5	10	15	10		

【0040】なお、表1及び表2中、()で括られていない数字は左の項目欄に示す成分の配合量(重量部)を示し、()で括られた数字は左の項目欄に示すイオンの含有量(重量部)を示す。表1中、DEGMBEはジエチレングリコールモノブチルエーテルを示し、IPAはイソプロピルアルコールを示す。

【0041】上述のようにしてリン酸亜鉛被膜の形成されたテストパネルにおける前記リン酸亜鉛被膜を電子顕微鏡で観察して写真撮影を行い、析出した結晶1粒の最大長さを代表径として数点測定してその測定値を表8に示した。

【0042】上述のようにしてリン酸亜鉛被膜の形成されたテストパネルの表面に、以下の商品名の塗料を、以下に示す膜厚となるように、以下に示す方法で塗装した。

【0043】メラミNo.1

日本油脂株式会社製のアルキッド樹脂塗料

乾燥条件：130℃で20分間放置

塗装膜厚：30~30μm

塗装法：予め専用シンナーで塗料を希釈し、FORD CUP#4で19~20秒に調整し、スプレーガンで塗装した。

【0044】ベルコートNo.1100

日本油脂株式会社製のアクリル樹脂塗料

乾燥条件：150℃×20分間放置

塗装膜厚：30~40μm

塗装法：予め専用シンナーで塗料を希釈し、FORD CUP#4で19~20秒に調整し、スプレーガンで塗装した。

【0045】アクア#4200

日本油脂株式会社製のカチオン電着塗料

乾燥条件：170℃×20分間放置

塗装膜厚：20~25μm

塗装法：予め塗料を27~28℃に温調してテストパネルを浸漬し、280Vの電圧をかけて3分間通電させた。通電を止めて処理液からテストパネルを取り出して

水道水で未反応物を洗い流し、イオン交換水で洗浄してエアブローを行い、その後に乾燥炉で乾燥させた。洗浄に使用した水道水とイオン交換水とは産業廃棄物として処分した。

【0046】以上三種の塗装を施したテストパネルについて、以下の性能評価を行った。

【0047】（脱脂性）リン酸亜鉛被膜形成処理後の、塗装をしていないテストパネルの表面にスポットでイオ*

*ン交換水を1滴たらし、その濡れの程度を表3に示される基準に基づいて評価した。なお、リン酸亜鉛被膜形成処理前のテストパネルには油分として潤滑油が僅かに付着しているためにそのテストパネルの濡れの程度は表3に示す基準によると、1であった。

【0048】

【表3】濡れ程度の外観評価

評価	濡れ程度の外観
5	完全に濡れてイオン交換水は平面状に広がる。
4	薄い暮石の様にやや中央部が盛り上がった状態になる。
3	ドーム状になる。
2	球を半分に切った状態になる。
1	ほぼ完全な球状になる。

【0049】（付着重量測定）リン酸亜鉛被膜形成処理を終了したテストパネルを下4桁まで測定可能な精密天秤で重量を測定し、その値を記録した。90～98℃に保温した6%クロム酸水溶液に、リン酸亜鉛被膜形成処理を行った後の重量測定済みテストパネルを、約10分間浸漬して、これによって析出した被膜を剥離させた。クロム酸水溶液からテストパネルを取り出して水道水で剥離液を洗い流し、イオン交換水で洗浄して乾燥させた。洗浄に使用した水道水とイオン交換水とは産業廃棄物として処分した。剥離後のテストパネルの重量を測定し、剥離前後の重量差から単位面積当たりのリン酸亜鉛被膜の付着重量を計算した。

【0050】（一次密着性）塗装済みのテストパネルにおける塗装面を、NTカッターで、1mm間隔で100個の升目を刻み、セロハンテープ（ニチバン製、幅18mm）を使用して塗膜の密着性を試験した。100個の升目のうちセロテープ（登録商標）剥離後で塗装板に塗膜が残存した升目の数で評価した。

【0051】（湿潤密着性）塗装済みのテストパネルを、50℃に加熱され且つ相対湿度が95%以上である耐湿ボックス内に、一定時間投入した。一定時間の経過後に前記耐湿ボックスから取り出した塗装済みのテストパネルの塗装面に、NTカッターで1mm間隔に100

個の升目を刻み、セロハンテープ（ニチバン製、幅18mm）を使用して塗膜の密着性を試験した。100個の升目のうちセロテープ剥離後で塗装板に塗膜が残存した升目の数で評価した。

【0052】（塩水噴霧試験）JIS規格塩水噴霧（JIS Z-2371）ボックスの中に、塗装面に予めNTカッターでクロスカットを刻んだテストパネルを一定時間投入した。一定時間の経過後に取り出したテストパネルの塗装面につき、セロハンテープ（ニチバン製、幅18mm）を使用して塗膜の密着性を試験した。そしてセロテープ剥離後でクロスカットから剥離した塗膜の最大幅を測定し評価した。

【0053】以上の脱脂性、付着重量測定の結果を表8に、一次密着性、湿潤密着性、塩水噴霧試験の結果を表9に示した。

【0054】（比較例1及び2）この比較例1及び2は、特開昭44-18163号公報に記載された実施例1及び実施例2の追試である。即ち、表4に示す組成物を調製した。なお、表4中の低起泡性湿潤剤は、オキシアルコールのエトキシ化により生成した脂肪族ポリエーテルである。

【0055】

【表4】

項目	比較例 1	比較例 2
リン酸モノナトリウム	80.5	60
しょ糖	5.0	10
二フッ化ナトリウム	4.0	8.3
モリブデン酸アンモニウム	1.0	7.5
蔞酸	3.0	—
蔞酸ナトリウム	—	7.5
蔞酸第2鉄	0.5	0.7
低起泡性湿潤剤	6.0	6.0
水	上記配合6重量部に対して水が100重量部に成るように調整する。	

【0056】実施例1における水系金属表面処理剤の代わりに上記組成の処理液を用いた他は前記実施例1におけるのと同じテストパネルにつき実施例1と同様に処理し、実施例1と同様に評価した。評価結果を表10及び表11に示した。なお、電子顕微鏡でテストパネルの表面を観察したところ、リン酸亜鉛の結晶が生成していなかった。

【0057】（比較例3～5）特開平8-245988*

項目	比較例 3	比較例 4	比較例 5
EDGE E	25	—	—
DEGD E E	—	40	—
PGMn P E	—	—	50
水	75	60	50

【0059】実施例1における水系金属表面処理剤の代わりに表5に示される処理液を用いて、実施例1におけるのと同様のテストパネルに、実施例1におけるのと同様の処理を施し、また、リン酸亜鉛被膜が形成されていなかったのを電子顕微鏡観察をしなかった外は実施例1におけるのと同様の評価を行った。評価結果を表10及び表11に示す。

【0060】（比較例6～11）表6に示す組成のリン酸亜鉛被膜化成処理剤を調製した。比較例6は特開昭52-107244号公報に記載された実施例1に相当

* 号公報に記載された実施例に準じて、表5に示される組成の処理液を調製した。表5中、EDGE Eはエチレングリコールジエチルエーテルを示し、DEGD E Eはジエチレングリコールジエチルエーテルを示し、PGMn P Eは、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルを示す。

【0058】

【表5】

し、比較例7は同公報に記載された実施例2に相当する。

【0061】実施例1におけるのと同じテストパネルの表面に、脱脂処理をしないまま、表6に示す液温度のリン酸亜鉛被膜化成処理剤を表6に示す時間だけ吹き付けて化成処理を行った。

【0062】比較例6と7とについて脱脂性及び付着重量を評価した。その結果を表10に示す。

【0063】

【表6】

比較例	6	7	8	9	10	11
Zn ²⁺	2.2	7.0	2.2	2.2	7.0	7.0
Mn ²⁺	—	2.0	—	—	2.0	2.0
PO ₄ ³⁻	5.5	5.0	5.5	5.5	5.0	5.0
ClO ₃ ⁻	—	12	—	—	12	12
NO ₂ ⁻	—	1	—	—	1	1
NO ₃ ⁻	1.7	2	1.7	1.7	2	2
Fe ²⁺	0.02	—	0.02	0.02	—	—
PGMnPE	—	—	200	300	—	—
DEGMBE	—	—	—	—	200	300
液温度 (℃)	50～55	50～60	50～55	—	50～60	—
吹き付け時間	2分	2分				

【0064】（比較例12及び13）特開平4-128383号公報に記載された実施例4及び実施例8に示される組成物を同公報の実施例と同様にしてリン酸系処理組成物を調製した。このリン酸系処理組成物の組成を表7に示した。前記実施例1における水系金属表面処理剤の代わりに表7に示される組成のリン酸系処理組成物を用いて、実施例1におけるのと同様のテストパネルに、表7に示される処理温度及び処理時間にした外は実施例1におけるのと同様の処理を施し、また、実施例1におけるのと同様の評価を行った。評価結果を表8及び表9に示す。

【0065】

【表7】

項目	比較例12	比較例13
塩化メチレン	100	
メタノール	46	
イソプロパノール		68.6
アセトニトリル		24.5
水	8	6.9
硝酸亜鉛		0.3
炭酸亜鉛	0.7	
硝酸ニッケル		0.098
炭酸ナトリウム	0.15	0.098
リン酸	1.5	0.49
硝酸（可溶化剤）	2.5	0.98
処理時間（分）	8	10
処理温度	沸点	44℃

【0066】

【表8】

30

40

試験	脱脂性	付着重量 (g/m ²)	結晶サイズ (μ)
実施例 1	5	3.4	40~70
実施例 2	5	1.8	10~15
実施例 3	5	1.5	10~20
実施例 4	5	4.5	15~20
実施例 5	5	7.0	10~20
実施例 6	5	3.9	10~15
比較例 12	5	2.5	40~70
比較例 13	5	1.5	40~70

【0067】

* * 【表9】

塗料	メラミ №.1			ペルコート №.1100			アクア # 4200		
試験時間		1 日	1 日		10 日	5 日		30 日	60 日
実施例 1	100	100	0 m m	100	100	0 m m	100	100	1 m m
実施例 2	100	100	0 m m	100	100	0 m m	100	100	0 m m
実施例 3	100	100	0 m m	100	100	0 m m	100	100	0 m m
実施例 4	100	100	0 m m	100	100	0 m m	100	100	0 m m
実施例 5	100	100	0 m m	100	100	0 m m	100	100	0 m m
実施例 6	100	100	0 m m	100	100	0 m m	100	100	0 m m
比較例 12	100	100	1 m m	100	100	0 m m	100	100	3 m m
比較例 13	100	100	2 m m	100	100	1 m m	100	100	5 m m

【0068】

※ ※ 【表10】

試験	脱脂性	付着重量 (g/m ²)	結晶サイズ (μ)
比較例 1	4	0.25	—
比較例 2	4	0.37	—
比較例 3	5	0	—
比較例 4	5	0	—
比較例 5	5	0	—
比較例 6	2	—	—
比較例 7	2	—	—
比較例 8	—	—	—
比較例 9	—	—	—
比較例 10	—	—	—
比較例 11	—	—	—

【0069】

【表11】

21

22

塗料	メラミ Na 1			ベルコート No.1100			アクア # 4200		
試験	一次 密着	湿润 密着	塩水 噴霧	一次 密着	湿润 密着	塩水 噴霧	一次 密着	湿润 密着	塩水 噴霧
試験時間		1 日	1 日		10 日	5 日		30 日	60 日
比較例 1	100	100	2 mm	100	100	3 mm	100	98	28 mm
比較例 2	100	100	2 mm	100	100	3 mm	100	95	25 mm
比較例 3	90	0	12 mm	100	0	8 mm	100	0	全面 剥離
比較例 4	80	0	15 mm	100	0	9 mm	100	0	
比較例 5	90	0	13 mm	100	0	8 mm	100	0	
比較例 6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 11	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【0070】実施例1～6と比較例12、13とにおける結晶サイズを比較すると、この水系金属表面処理剤が過剰の水を含んでいることと相俟って一価アルカリ金属イオンが存在することにより、緻密な結晶のリン酸亜鉛被膜が形成されていることが分かる。

【0071】比較例6と比較例7とは、脱脂処理をしないテストパネルの表面にリン酸亜鉛被膜形成処理が施された。したがって、比較例6と7とでは、脱脂不良の為に均一なリン酸亜鉛被膜が形成されなかった。したがって、比較例6と7とにおいては、テストパネルの表面に均一なリン酸亜鉛被膜が形成されていないので、その後の塗装処理を行っても最終製品とすることができないことは、明らかである。一方、実施例1～6はリン酸亜鉛被膜形成処理と同時に脱脂処理が行われている。したがって均一なリン酸亜鉛被膜が形成され、塗装も良好に行うことができる。

【0072】比較例9及び11においては、処理液を調製した時点で既に析出物が発生していて、目的とする組成物に調製することができないのでその後の試験は行わなかった。

【0073】比較例8及び比較例10は処理液を調製した時点では均一な組成になったが、処理温度に加熱して

いる途中で析出物が発生し、目的とする組成に成らなかったためその後の試験を行わなかった。

【0074】（実施例1～6と比較例12、13とにおける油添加試験）実施例1～6において調製された水系金属表面処理剤及び比較例12、13において調製された処理液に、表12に示される量の油（ユシロ化学工業株式会社製、切削油No.1）を添加した。油を添加した処理剤又は処理液で冷延鋼板（SPCC-S D）を処理した。油の添加量に対する処理剤又は処理液の均一性を目視で評価し、油を含む処理剤又は処理液を処理板で処理して油の付着量を測定した。目視評価結果と油の付着量とを表12に示す。

【0075】表12に示すように、実施例1～6における水系金属表面処理剤は、油が混入しても油が液表面に浮き上がるので、均一であり、しかも水系金属表面処理剤の表面に分離した油分を分液ロートで除去することができた。これに対し、比較例12、13における処理液は油の量の増加につれて濁り或いは層分離が起こり、リン酸亜鉛被膜形成剤として使用することができなくなった。

【0076】

【表12】

持ち込み油	23		24		25		26		27	
	0%		2%		4%		6%		8%	
	処理液の均一性	付着重量 (g/m ²)	処理液の均一性	付着重量 (g/m ²)	処理液の均一性	付着重量 (g/m ²)	処理液の均一性	付着重量 (g/m ²)	処理液の均一性	付着重量 (g/m ²)
実施例1	均一	3.4	均一	3.8	均一	3.2	均一	3.5	均一	3.3
実施例2		1.8		1.9		2.0		1.7		2.0
実施例3		1.5		1.9		2.3		1.6		1.8
実施例4		4.5		5.2		5.9		4.3		4.0
実施例5		7.0		8.5		6.8		7.6		8.1
実施例6		3.9		4.1		3.6		4.1		4.0
比較例12		2.5		2.6	濁り	0.9	分離	0.45	分離	0.38
比較例13		1.5	濁り	1.8	分離	0.6		0.35		0.24

【0077】

【発明の効果】この発明に係る水性金属表面処理剤は、水を水性有機溶剤よりも過剰に含む水溶液をベースにしてリン酸亜鉛被膜形成成分を含有する水性金属表面処理剤であるから、被金属処理物をこの水性金属表面処理剤で処理することにより脱脂処理とリン酸亜鉛被膜形成処理とを行うことができる。この発明によると、被金属処理物の表面に、塗装密着性と耐食性とを備えたリン酸亜鉛被膜を形成することができる水性金属表面処理剤を提供することができる。この発明に係る水性金属表面処理剤においては、繰り返し使用すると被金属処理剤の表面から脱落した油分が水性金属表面処理剤の表面に浮かび上がり、水性金属表面処理剤自体が二層に分離することがなくて濁りも起こらずに油分除去効果が継続する。継

30 続使用に際しては水性金属表面処理剤の表面に油分が浮かび上がるので油分の除去を容易に行うことができる。したがって、この発明によると、脱脂効果及びリン酸亜鉛被膜形成効果の持続する水性金属表面処理剤を提供することができる。

【0078】また、この発明に係る水性金属表面処理剤は、水溶性有機溶剤よりも水を過剰に含むので、リン酸を亜鉛イオンとを均一に溶解させるための可溶化剤を必要としないので、処理液のpHが低下することによるスラッジの発生が少なく、したがって、この発明に係る水性金属表面処理剤を使用すると、スラッジ増加による装置のメンテナンスを頻繁に行うこともなくなり、被金属処理物の不良発生も少なくなる。

40

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J038 HA156 HA336 HA416 JA20
JA26 JA27 KA06 MA07 MA09
NA03 NA12 PC02
4K026 AA02 AA22 BA04 BA12 BB06
BB08 CA16 CA24 CA26 CA32
CA37 DA03 DA11 EB08